







Original document**Process for the removal of air contaminants from waste gases, especially from flue gases, by condensation**

Patent number: EP0107144
Publication date: 1984-05-02
Inventor: FAATZ OTTO
Applicant: TOSCHI PRODUKTION (DE)
Classification:
- international: B01D53/34
- european:
Application number: EP19830110154 19831012
Priority number(s): DE19823237699 19821012

Also published as:

 DE3237699 (A1)
 EP0107144 (B1)

Cited documents:

 DE2304784
 DE2148244
 DE1234912
 DE2822808

[View INPADOC patent family](#)[Report a data error here](#)**Abstract of EP0107144**

1. Process for separating air impurities from waste gases, more especially from flue gas, in which the waste gas is treated with an oxidising agent, forming acids are extracted and the purified gas is discharged into the atmosphere, characterised by the following processing steps : 1) adjustment of the waste gas to a temperature of about 100 degrees to 72 degrees C and a water vapour content of 30 to 400 g/m³ ; 2) subsequent addition, at a pressure of 0.5 to 2.5 bar, of such a quantity of the oxidising agent that there is formed a stoichiometric ratio of $\lambda = 0.8$ to 2.0 relative to the nitric oxide and/or sulphur content of the waste gas ; 3) extraction of acids formed in the vapour phase, after condensation, in the liquid state ; 4) subsequent cooling of the gas in at least one additional stage below the water vapour dew point, and 5) extraction from the purified gas to be discharged of the condensate which is here formed with each stage and contains impurities.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Description of EP0107144

Beschreibung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen von Luftverunreinigungen aus Abgasen, insbesondere aus Rauchgas, durch Kondensation.

In den Abgasen industrieller Prozesse sind regelmässig Stoffe enthalten, die man nach Möglichkeit nicht im Abgas belassen will, sei es, weil sie für andere Zwecke verwendet werden können, sei es, weil sie durch Abgabe in die Atmosphäre zu einer Umweltbelastung führen. Luftverunreinigungen, bzw. luftfremde Stoffe in Rauchgasen, bilden im Temperaturbereich unterhalb von etwa 160 C zum Teil hochaggressive Säuren, die innerhalb der Atmosphäre bei hinreichender Konzentration zu Umweltschäden führen oder innerhalb technischer Anlagen durch Korrosion zu deren Zerstörung führen können.

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 83110154.8

⑤① Int. Cl.³: **B 01 D 53/34**

⑳ Anmeldetag: 12.10.83

③① Priorität: 12.10.82 DE 3237699

⑦① Anmelder: **Toschl Produktions-GmbH,**
August-Bebel-Allee 1, D-2800 Bremen (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 02.05.84
Patentblatt 84/18

⑦② Erfinder: **Faatz, Otto, Gnadenstaedter Strasse 14,**
D-3320 Salzgitter (DE)

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU**
NL SE

⑦④ Vertreter: **Eisenführ & Spelser, Martinstrasse 24,**
D-2800 Bremen 1 (DE)

⑤④ Verfahren zum Abtrennen von Luftverunreinigungen aus Abgasen, insbesondere aus Rauchgas, durch Kondensation.

⑤⑦ Es wird ein Kondensationsverfahren zum Abtrennen von Luftverunreinigungen aus Abgasen, insbesondere aus Rauchgasen, beschrieben. Durch Zusatz von Oxidationsmitteln und einer fraktionierten Kondensation lassen sich bei Einhaltung bestimmter Parameter insbesondere schweflige Bestandteile der Abgase, aber auch enthaltene Schwermetalle mit sehr hohem Abscheidungsgrad abtrennen. Die bei der Kondensation den Abgasen entzogene Energie steht als Prozeßwärme zur Verfügung.

EP 0 107 144 A1

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen von Luftverunreinigungen aus Abgasen, insbesondere aus Rauchgas, durch Kondensation.

In den Abgasen industrieller Prozesse sind regelmäßig Stoffe enthalten, die man nach Möglichkeit nicht im Abgas belassen will, sei es, weil sie für andere Zwecke verwendet werden können, sei es, weil sie durch Abgabe in die Atmosphäre zu einer Umweltbelastung führen. Luftverunreinigungen, bzw. luftfremde Stoffe in Rauchgasen, bilden im Temperaturbereich unterhalb von etwa 160°C zum Teil hochaggressive Säuren, die innerhalb der Atmosphäre bei hinreichender Konzentration zu Umweltschäden führen oder innerhalb technischer Anlagen durch Korrosion zu deren Zerstörung führen können.

Zum Abtrennen derartiger Luftverunreinigungen aus Abgasen sind verschiedene Verfahren bekannt. Sie lassen sich grob unterteilen in solche, die die Verunreinigungen möglichst weit oberhalb der Taupunkttemperaturen abtrennen und in solche, bei denen die Abgase durch Kondensation behandelt werden.

Bei den erstgenannten Verfahren sind die Korrosionsprobleme im wesentlichen beherrschbar, so daß diese Verfahren zunehmend eingesetzt werden. Ihre Problematik liegt zum einen in der erforderlichen Größe der apparativen Komponenten, zum anderen in einem hohen Anfall von Gips, der der Neutralisation der schwefligen Abgasbestandteile dient, und schließlich darin, daß der Abscheidewirkungsgrad noch sehr zu wünschen übrig läßt. Betrachtet man die bei der Verfeuerung fossiler Brennstoffe entstehenden Abgase, so muß man mit einem Gehalt

von beispielsweise 3g Schwefeldioxid pro m³ Abgas rechnen. Das Abtrennen dieses Schwefeldioxides bis zu dem derzeit geforderten Restgehalt von etwa 600 bis 800 mg/m³ ist außergewöhnlich kostenaufwendig.

5

Die mit einer Kondensation der Abgase arbeitenden Verfahren haben sich bis jetzt wegen der Korrosionsprobleme nicht in der Praxis bewährt. Insbesondere im Zusammenhang mit der Wärmerückgewinnung aus den Abgasen von Kesselanlagen gibt es viele Vorschläge, die zu einer Herabsetzung der Abgastemperatur führen und eine zumindest teilweise Kondensation in Kauf nehmen. Die sich hierbei bildenden Säuren führen aber zu dem bereits angesprochenen Korrosionsproblemen, die bei Anlegung wirtschaftlicher Maßstäbe nicht beherrscht werden. Betrachtet man beispielsweise das mit Kondensation arbeitende Verfahren nach der DE-OS 28 22 808, so wird darüber hinaus erkennbar, daß auch hier der Abscheidewirkungsgrad nicht sonderlich hoch sein kann und daß auch dort noch mit einem Kalkmilchfilter gearbeitet wird, um die sich bildende Schwefelsäure bzw. schweflige Säure zu neutralisieren. Die nach dieser Druckschrift anfallende Gipsmenge ist derart groß, daß sich ein industrieller Einsatz dieses Verfahrens selbst bei Beherrschung der Korrosionsprobleme verbietet.

25

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein nach dem Kondensationsprinzip arbeitendes Verfahren vorzuschlagen, durch das die Korrosionsprobleme bei gleichzeitiger deutlicher Erhöhung des Abscheidewirkungsgrades wesentlich vermindert werden, ohne daß es des Einsatzes von Kalkmilchfiltern bedürfte.

30

Das zur Lösung dieser Aufgabe vorgeschlagene Verfahren zum Abtrennen von Luftverunreinigungen aus Abgasen, ins-

35

besondere aus Rauchgas, durch Kondensation, zeichnet sich erfindungsgemäß dadurch aus, daß das Abgas auf eine Temperatur von etwa 100° - 72°C mit einem Wasserdampfgehalt von 30 - 400 g/m³ eingestellt, dann bei
5 einem Druck von 0,5 - 2,5 bar mit einer solchen Menge eines Oxidationsmittels versetzt wird, daß sich ein auf den Stickoxid- und/oder Schwefelgehalt des Abgases bezogenes stöchiometrisches Verhältnis von $\lambda = 0,8 - 2,0$ bildet, daß dann die sich hier bildenden Säuren in flüssigem Zustand abgezogen werden, und daß das Abgas anschließend in mindestens einer weiteren Stufe unter den Sättigungspunkt des Wasserdampfes abgekühlt, das hier
10 je Stufe entstehende und Verunreinigungen enthaltene Kondensat abgezogen und das gereinigte Gas in die Atmosphäre abgeleitet wird. Mit Vorteil kann hierbei vorgesehen sein, daß das Aufoxidieren von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid katalytisch unterstützt wird.

20 Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Einer der wesentlichen Gesichtspunkte für den Erfolg des Verfahrens ist darin zu sehen, daß die in der ersten Stufe der fraktionierten Kondensation abgeschiedene Schwefelsäure und/oder ggf. Salpetersäure vergleichsweise hochprozentig und damit weniger aggressiv als die beim Stand der Technik entstehenden Säuren
25 niedriger Konzentration ist.

30 Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt für die erfolgreiche Lösung der Aufgabe ist der erreichbare hohe Abscheidungsgrad von in den Abgasen enthaltenen Schwermetallen. Ursächlich hierfür ist die vergleichsweise tiefe Abkühlung des Gases unter den Wassertaupunkt in der
35 letzten Kühlstufe.

Die Erfindung ist nachstehend anhand des in dem Flußdiagramm angegebenen Ausführungsbeispiels erläutert. Bei den dort und nachstehend genannten Gasmengen handelt es sich um Normkubikmeter.

5

Das Ausführungsbeispiel betrifft die Reinigung des Rauchgases eines ölbeheizten Dampferzeugers. Sein Brenner erzeugt stündlich maximal 2000 m³ Rauchgas von 250°C, einem Wassergehalt von 190 kg, einem Gehalt von 5570 g Schwefeldioxid und einem Gehalt von 3 g Schwermetallen. Die Strömungsgeschwindigkeit liegt unter 12 m/s.

10

Dieses Rauchgas wird durch einen Vorkühler geleitet, durch den seine Temperatur auf 83,5°C und in dem seine Strömungsgeschwindigkeit auf unter 3 m/s abgesenkt wird. Zur Kühlung dient Kühlwasser einer Eingangstemperatur von etwa 75°C.

15

Durch die Vorkonditionierung des Rauchgases befindet sich dieses unterhalb des Schwefelsäure-Taupunktes, aber noch weit oberhalb des Wasser-Taupunktes.

20

Das konditionierte Rauchgas wird in einen Reaktor gegeben, in den außerdem stündlich 8,45 kg 35 %iges Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel im Gleich- oder Querstrom eingedüst wird. Das Oxidationsmittel ist aus wirtschaftlichen Gründen so bemessen, daß die bei durchschnittlicher Kesselleistung entstehende SO₂-Menge praktisch vollständig oxidiert wird. Unterstützt von einem Katalysator findet die Aufoxidation des Schwefeldioxides zu Schwefeltrioxid statt, das sich mit dem in Dampf- form vorliegenden Wasser zu einer 30 %igen Schwefelsäure verbindet. Diese Schwefelsäure wird aus dem Reaktor in einer stündlichen Menge von 20,83 kg abgezogen.

25

30

35

Im Reaktor wird durch den Zerfall von Wasserstoffperoxid und durch die Vereinigung von Schwefeldioxid und Sauerstoff Wärme frei. Um die Gastemperatur im Reaktor gleichwohl im Sollbereich zu halten, kann das aus dem Vorkühler austretende Kühlwasser auch durch den Reaktor mit dem Ziel einer zusätzlichen Kühlung hindurchgeleitet werden. Das aus dem Reaktor ausströmende Gas mit einer stündlichen Menge von 1982 m³, einem Wassergehalt von 180,91 kg, einer Temperatur von 72°C und einer Strömungsgeschwindigkeit von unter 3 m/s enthält noch einen Rest von 1,49 kg Schwefeldioxid sowie sämtliche Schwermetalle. Dieses Gas durchströmt eine erste Kühlstufe mit Abscheider, die von dem vorgeheizten Kühlwasser durchströmt wird. Am Kühlwasserausgang der ersten Kühlstufe wird Warmwasser mit einer Temperatur von etwa 80°C abgenommen.

Innerhalb der ersten Kühlstufe wird 23,36 kg 8,7 %ige Schwefelsäure als Kondensat abgeschieden. Der Anfall von Schwefelsäure beruht auf Betriebszeiten des Kessels mit über dem Durchschnitt liegender Kesselleitung. Dieses Kondensat kann auch Chlorwasserstoff enthalten, soweit im Abgas Chlorionen enthalten waren.

Anschließend gelangt das Gas in eine zweite Kühlstufe, und zwar mit einer stündlichen Menge von 1956 m³, einer Temperatur von 61°C, einer Geschwindigkeit von etwa 2,8 m/s einem Wassergehalt von 159,59 kg und einem Gehalt von Schwefeldioxid von 0,158 kg sowie der vollen Menge von 3 g Schwermetallen.

In der zweiten Kühlstufe wird das Gas auf etwa 30° - 20°C weiter heruntergekühlt. Das dabei anfallende Kondensat enthält 91,737 kg Wasser, 0,108 kg Schwefeldioxid sowie nahezu die gesamte Schwermetallmenge von 2,9 g.

5 Im Ausführungsbeispiel wird das nach der zweiten Kühl-
stufe in gereinigtem Zustand vorliegende Gas einer Nach-
heizung ausgesetzt, wodurch es auf etwa 85 % relativer
Feuchte gebracht wird, in der es ohne Benutzung großer
Schornsteine in die Atmosphäre abgelassen werden kann.

10 Das gereinigte Gas fällt in einer Menge von 1843 m³ pro
Stunde an; es hat eine Temperatur von 40°C bei einem
Druck von 2,5 mbar und enthält Wasser in einer Menge
von 67,85 kg. Von den wesentlichen Schadstoffen sind im
Gas nur noch 50 g Schwefeldioxid und 0,1 g Schwerme-
talle enthalten. Insbesondere der Gehalt an Schwefel-
dioxid beträgt weniger als 1/10 des zur Zeit gesetzlich
angestrebten Grenzwertes.

15 Betrachtet man den bekannten Nebeneffekt des Kondensa-
tionsverfahrens, nämlich die Wärmerückgewinnung, so er-
gibt sich für das Ausführungsbeispiel folgende Bilanz:

20 Bei einem Brennstoff mit einem oberen Heizwert von
42735,52 kJ/kg enthält das Abgas vor seiner Konditio-
nierung 9247,1 kJ pro kg. Unter Berücksichtigung der Re-
aktionswärme und der fraktionierten Kondensation bis zu
25 einer Endtemperatur von 20°C (ohne Nachheizung) werden
7075,9 kJ pro kg zurückgewonnen. Dies entspricht einem
Rückgewinn von etwa 16,5 % vom oberen Heizwert. Nur
noch ca. 5,5 % der eingesetzten Energie gehen in die At-
mosphäre verloren.

30 In apparativer Hinsicht ist noch folgendes hervorzuhe-
ben: Im Regelfall wird es wegen der starken Herab-
setzung der Ausgangstemperatur des Gases und im Hin-
blick auf Druckverluste in den Kühlern zweckmäßig sein,
35 hinter den Nacherhitzer ein Gebläse anzuordnen. Der Re-

aktor und insbesondere die erste Kühlstufe müssen - so-
weit sie dem Abgas ausgesetzt sind bzw. im Bereich der
Sammeler für das Kondensat aus korrosionsfesten Materia-
lien hergestellt sein. Brauchbar für diese Zwecke sind
5 beispielsweise Glas oder PTFE. Die Strömungsgeschwindig-
keit des gereinigten Abgases im Ausführungsbeispiel
wird auf etwa 12 m pro Sekunde eingestellt.

Das Konditionieren des Abgases vor dem Eintritt in den
10 Reaktor bedeutet im Falle von Rauchgasen im wesentli-
chen eine Abkühlung. Wenn andere Abgase von Verunreini-
gungen befreit werden sollen, so kann die Konditionie-
rung auch in einer Aufheizung bestehen, die der frak-
tionierten Kondensation vorausgeht.

15 Das Eindüsen des Oxidationsmittels in das konditionier-
te Abgas hat den Vorteil eines optimalen Wirkungsgrades
und stellt somit die wirtschaftlichste Verfahrensart
dar. Darstellbar wäre aber auch ein Einführen des Oxi-
20 dationsmittels in das Abgas vor der Konditionierung.

Aus Gründen der Vollständigkeit sei schließlich darauf
hingewiesen, daß die jeweiligen Kondensate weiterverar-
beitet werden. Die höherprozentige Schwefelsäure kann
25 vielfach unmittelbar benutzt werden; die geringerprozen-
tische Schwefelsäure wird vor der Weiterverwendung in
eine höherprozentige Schwefelsäure überführt.

Das im Kondensat enthaltene Wasser läßt sich mit Hilfe
30 einer Umkehrosmose-Anlage zu etwa 93 % zu entminerali-
siertem und entionisiertem Wasser aufbereiten, das sich
vorzüglich als Kesselspeisewasser eignet. Verbleibende
Kondensat-Konzentrate lassen sich elektro-chemisch be-
handeln. Die Schwermetalle können hierdurch als Elektro-
35 lyte oder in fester Form zurückgewonnen werden.

Unser Zeichen: T264

Anmelder/Inh.: Toschi

Aktenzeichen: Neuanmeldung

Datum: 11. Oktober 1983

Patentanwälte

Dipl.-Ing. Günther Eisenführ

Dipl.-Ing. Dieter K. Speiser

Dr.-Ing. Werner W. Rabus

Dipl.-Ing. Detlef Ninnemann

Toschi Produktions-GmbH

August-Bebel-Allee 1, 2800 Bremen

Verfahren zum Abtrennen von Luftverunreinigungen aus Ab-
gasen, insbesondere aus Rauchgas, durch Kondensation

5

A n s p r ü c h e

- 10 1. Verfahren zum Abtrennen von Luftverunreinigungen
aus Abgasen, insbesondere aus Rauchgas, durch Kondensa-
tion,
dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas auf eine Tempera-
tur von etwa 100° - 72°C mit einem Wasserdampfgehalt
15 von 30 - 400 g/m³ eingestellt, dann bei einem Druck von
0,5 - 2,5 bar mit einer solchen Menge eines Oxidations-
mittels versetzt wird, daß sich ein auf den Stickoxid-
und/oder Schwefelgehalt des Abgases bezogenes stöchiome-
trisches Verhältnis von $\lambda = 0,8 - 2,0$ bildet,
20 daß dann die sich hier bildenden Säuren in flüssigem Zu-
stand abgezogen werden,

DKS/iz/sg

5 und daß das Abgas anschließend in mindestens einer weiteren Stufe unter den Sättigungspunkt des Wasserdampfes abgekühlt, das hier je Stufe entstehende und Verunreinigungen enthaltene Kondensat abgezogen und das gereinigte Gas in die Atmosphäre abgeleitet wird.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas vor Einleitung des Oxidationsmittels auf eine Temperatur von 83,5°C eingestellt wird.

15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel bei einer Strömungsgeschwindigkeit der Abgase von unter 3 m/s zugegeben wird.

20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas auf einen Wasserdampfgehalt von 90 - 100 g/m³ eingestellt wird.

25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel H₂O₂ mit einer Konzentration zwischen 5 und 35 % ist.

30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel zerstäubt und dem Abgas im Quer- oder Gleichstrom zugeführt wird.

35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das stöchiometrische Verhältnis $\lambda = 0,8$ beträgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas nach dem Entzug

der schwefligen Verunreinigungen und/oder die Stick-
oxide in einer ersten Kühlstufe soweit in den Grenzbe-
reich der Wasserdampfsättigung abgekühlt wird, daß eine
ggf. Salzsäure enthaltende Kondensatmenge von bis zu
5 etwa 5 g/m³ entsteht,
daß dieses Kondensat aus dem Abgas herausgeführt und
das Abgas dann in mindestens einer weiteren Kühlstufe
auf etwa atmosphärische Temperatur abgekühlt und das
entstehende ggf. Schwermetall enthaltende Kondensat
10 ebenfalls herausgezogen wird.

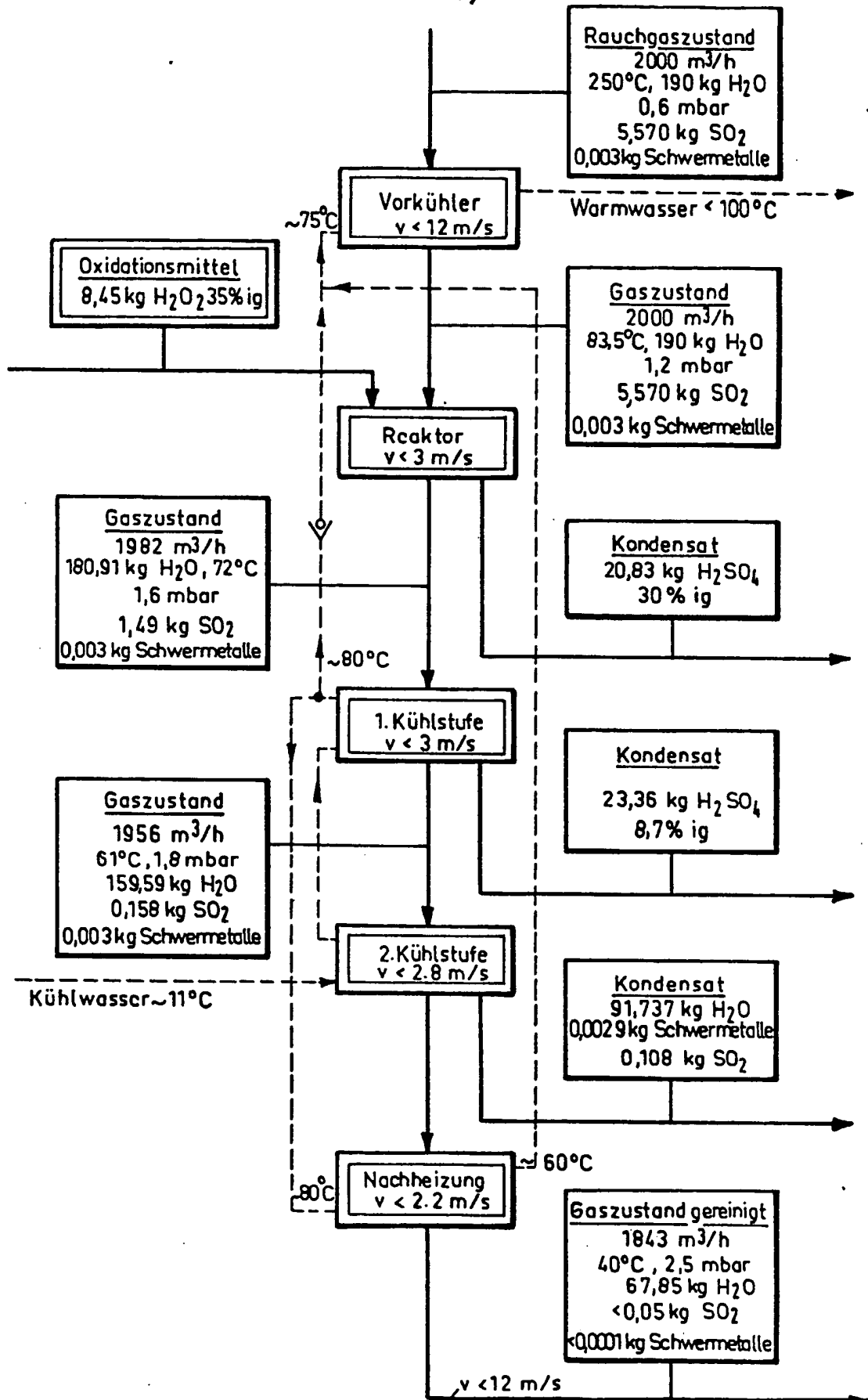
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas am Eingang der er-
sten Kühlstufe auf 72°C und am Eingang der zweiten Kühl-
stufe auf 61°C eingestellt wird.
15

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, daß das gereinigte Gas vor dem
Ablassen in die Atmosphäre in einem Zustand von etwa
20 85 % rel. Feuchte nacherwärmt wird.



0107144

BEST AVAILABLE COPY





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung 0 107 144

EP 83 11 0154

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
X	DE-A-2 304 784 (OXYSYNTHESE) * Ansprüche 1, 2, 4, 7, 9; Figur; Beispiele 3, 4 *	1, 4, 8	B 01 D 53/34

A	DE-A-2 148 244 (L'AIR LIQUIDE) * Ansprüche 1, 12 *	1, 2, 4	

A	DE-B-1 234 912 (C. OTTO & CO.) * Ansprüche 1-3; Figur *	1, 2, 6	

A, D	DE-A-2 822 808 (L. ERIKSSON) * Vollständiges Dokument *		

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7)
			B 01 D 53/00 F 23 J 15/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 29-12-1983	Prüfer BERTRAM H E H
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			